

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE04/002716

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 103 58 097.2

Filing date: 10 December 2003 (10.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 23 February 2005 (23.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 58 097.2

Anmeldestag: 10. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Sasol Germany GmbH, 20537 Hamburg/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farb-
redepositon unter Verwendung von Polyester

IPC: D 06 M, D 06 P, C 11 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 4. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

D-03008 DE



Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition unter Verwendung von Polyestern.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition auf textilem Gewebe während eines Entfärbeprozesses, insbesondere während eines „Stone-Wash“ Prozesses. Bei dem Gewebe handelt es sich vorzugsweise um indigogefärbte Baumwoll- oder baumwollhaltige Gewebe. Das zum Einsatz kommende Anti-Farbredepositionsmittel ist ein Polyester, vorzugsweise ein Terephthalsäure-Polyester-Polyether-Polymer.

Um den mit Indigo gefärbten Jeans-Gewebe den typischen "wash-out look" (verwaschenes Aussehen) oder "used look" (gebrauchtes Aussehen) zu verleihen, werden Jeans-Gewebe einem sogenannten "Stone-Wash" Prozeß (Stein-Wasch-Prozess) unterzogen.

Gegen Ende der 70er Jahre wurde der Bimsstein zur Beschleunigung des Alterungsprozesses der indigogefärbten Teile entdeckt. Der „Stone-Wash look“ wird dadurch ermöglicht, dass der Farbstoff im wesentlichen nur auf die Außenbereiche der Fasern aufgezogen ist. Dies ist charakteristisch für eine Indigofärbung. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer sogenannten Mantelfärbung, bei der die Farbe nicht in das Garn eindringt, sondern es wie einen Mantel umhüllt und der Kern des Garns bzw. der Fasern nicht verfärbt wird.

Bei einer Behandlung von indigo-gefärbtem Gewebe in einer Waschmaschine wird das Gewebe solange mit Bimssteinen behandelt, bis die äußerste Schicht des Garnes teilabgetragen ist und das ungefärbte Innere hervortritt (Verlag Textilveredlung AG; Zeitschrift: Textil Veredlung; 34 (11-12), 26-31 (1999); 35 (1-2), 23-27 (2000), 35 (3-4), 27-30 (2000); Titel: Jeans - das blaue Phänomen).

Im Regelfall werden hierzu ca. die einfache bis doppelte Mengen des Gewebegegewichtes an Bimssteinen eingesetzt. Wieviel Bimsstein für den Alterungsprozess des Gewebes im Einzelfall eingesetzt wird, hängt vom gewünschten Effekt ab.

Der klassische Stone-Wash Prozeß ist mit einigen ökonomischen und ökologischen Nachteilen behaftet. Sowohl das Denim-Gewebe als auch die Waschmaschine selbst werden durch den Prozess sehr stark mechanisch belastet. Dies führt u.a. zu einem hohen Verschleiß der in der Trommelwaschmaschinen eingebauten Bleche.

5 Bedingt durch den Abrieb der Steine werden Feinpartikel erzeugt. Konsequenz ist die zwingend notwendige Entfernung dieser Feinpartikel vom Gewebe durch mehrmaliges Auswaschen, wodurch größere Mengen an zu entsorgendem Prozesswasser anfallen. Ferner fallen durch die Behandlung mit Bimssteinen große Mengen an Schlamm in Verbindung mit Faserresten und Indigopigment an.

10 Seit den achtziger Jahren hat sich eine neue Technik durchgesetzt, die auf dem Einsatz spezieller Enzyme basiert. Für den oberflächlichen Abbau der Cellulose werden, anstelle der Abrasion durch den Bimsstein, Enzyme eingesetzt. Als Enzym wird hierbei üblicherweise eine Cellulase eingesetzt. Die Cellulase wird temporär durch einen Anker an die Cellulose gebunden und spaltet diese an ihrer 1.4-beta-glucosidischen Bindung. Dadurch wird die Oberfläche der Baumwollfaser, auf der sich der Indigo-Farbstoff befindet, partiell abgelöst. Dadurch kommen darunter liegende, nicht gefärbte und somit weiße Bereiche der Baumwollfaser zum Vorschein. Auf diese Art und Weise wird durch die Verwendung der Cellulasen ein optischer Effekt erzielt, wie er der Verwendung von Bimsstein entspricht.

20 25 Die bei dem enzymatischen Stone-Wash Prozeß zum Einsatz kommenden Cellulasen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: saure und neutrale Cellulasen. Mit den Begriffen "sauer" und "neutral" wird dabei umschrieben, bei welchem pH-Wert das Enzym seine optimale Leistung entfaltet. Für saure Cellulasen ist dies der Bereich von ca. 4 bis 6, während neutrale Cellulasen ihr Leistungsoptimum bei pH-Werten von ca. 6 bis 8 zeigen. Ein wesentlicher Unterschied ist der höhere Abrieb den sauren Cellulasen im Vergleich zu neutralen ermöglichen. Mit sauren Cellulasen lassen sich bei Einsatz von 10 bis 20 % der Menge an neutraler Cellulase die gleichen Abrasionseigenschaften einstellen. Als Konsequenz ermöglichen saure Cellulasen kürzere Behandlungszeiten und sind zusätzlich auch deutlich billiger, was in der Summe zu einem ökonomischen Vorteil führt. Nachteile sind jedoch auch hier das sog. „Backstaining“ (Farbredeposition).

30

35

Unter Farbredeposition versteht man eine Rückverfärbung bzw. Rückanschmutzung u.a. der Baumwolle mit abgelöstem Farbstoff bzw. Farbstoff auf Faserresten. Diese Ablagerungen können an verschiedenen Stellen beobachtet werden, wie z.B. Innentaschen, Labels, Nähten, Reißverschlüssen, aber auch insbesondere auf der Innen- und Außenfläche des Denims. Durch das Backstaining entsteht ein unerwünscht kontrastarmes Warenbild.

Das Phänomen der Farbredeposition ist beim Stone-Washing deutlich stärker ausgeprägt als bei der klassischen Haushaltswäsche, bedingt durch die deutlich höhere Farbkonzentration im Waschprozess.

5 In der wissenschaftlichen Literatur sind verschiedene Theorien veröffentlicht, die dieses Phänomen zu erklären versuchen: Eine Hypothese geht davon aus, dass die Cellulose enzymatisch zu Glucose-Einheiten abgebaut wird, die ihrerseits in der Lage sind, Indigo sowohl in der Lösung als auch auf der Faser partiell zu reduzieren. Die reduzierte Form hat eine niedrigere Affinität zur Cellulose-Faser und soll dadurch die verstärkte Ablagerung auf den Taschen-Innenfuttern bewirken. Eine weitere Theorie geht davon aus, dass das Indigo eine starke Affinität zur Cellulase hat, die ihrerseits wiederum über sog. CBD (=cellulose binding domain) an die Cellulose-Faser gebunden ist.

10

15 Es kann davon ausgegangen werden, dass die Farbredeposition eine Funktion der verwendeten Cellulase-Mischung, des Farbstoffes, des verwendeten Tensidtyps, der Tensidkonzentration und des pH-Wertes ist.

20 Im Stand der Technik sind einige Verfahren beschrieben, um die Farbredeposition zu reduzieren:

25 Die WO 01/92453 beschreibt ein enzymatisches Verfahren bei dem Farbredeposition minimiert wird durch Zugabe lipolytischer Enzyme, bevorzugt Cutinase. In der WO 94/29426 wird zu diesem Zweck saure Cellulase zusammen mit einer speziellen Protease eingesetzt. Aus der DE 19606619 ist bekannt, saure Cellulasen in Kombination mit Fettalkoholpolyglykolethern und anorganischen und/oder organischen Puffersalzen einzusetzen.

30 Weiterhin wird auch der kombinierte Einsatz von nichtionischen Fettalkoholethoxylaten mit anionschem Alkansulfonat zum Erzielen eines Anti-Redepositons Effektes beschrieben. Insbesondere anionische Tenside führen jedoch zu einer negativen Wechselwirkung mit der Cellulase, derart, dass deren Abrasionsvermögen reduziert wird.

35 Die WO 01/57173 beschreibt ein enzymatisches 2-Komponentensystem mit dessen Hilfe es gelingt, auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben einen guten Stone-Wash Effekt zu erzeugen bei einem gleichzeitig sehr geringen

Backstaining. Das 2-Komponentensystem enthält neben einer Cellulase-Komponente spezielle wässrige Polymerdispersionen, bei deren Feststoffteilchen es sich um Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymere handelt, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind.

5

Die WO 95/35363 beschreibt eine Methode zur Erzeugung eines Stone-Wash Effektes durch Einsatz saurer Cellulasen in Gegenwart von Farb-Antiredepositions-mitteln ausgewählt aus der Gruppe natürlicher und synthetischer, anorganischer Silikate, Polyalkylenoxide, Acrylsäure-Polymere sowie natürlicher und synthetischer bzw. semisynthetischer Polysaccharide.

10

Viele der im Stand der Technik beschriebenen Farbtransfer-Inhibitoren wie Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridin-N-oxide etc. stellen effektive Systeme zur Ver-minderung der Redeposition von Direkt-Farbstoffen an Baumwolle dar. Dennoch sind diese Verbindungen nicht effektiv genug, wenn es darum geht, das Backstai-ning von insbesondere Indigo zu verhindern, was möglicherweise – ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen – in der extremen Hydrophobie dieses Farbstoffes begründet sein kann.

15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mittel zur Verfügung zu stel-len, welches die Farbredeposition auf textilem Gewebe während eines Entfärbepro-cesses effizient verhindert, insbesondere während eines Stone-Wash Prozesses.

A

20

Dabei sollte das Mittel als Antiredepositionsmittel für der freigesetzte Farbstoff, insbesondere Indigo, bzw. den mit Farbstoff versehenen Partikel wirken, derart, dass es nicht nur gegenüber dem reinen Denim, sondern auch gegenüber typischen Accessoires des Denims bzw. der Jeans wie z.B. Tascheninnenfutter, Nähten, La-bels und Reißverschlüssen wirkt, die häufig nicht aus Baumwolle bestehen..

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition auf textilem Gewebe, indem man gefärbtes Ge-webe aufweisend Baumwollfasern während des Entfärbeprozesses mit einem Anti-Farbredepositionsmittel kontaktiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Anti-Farbredepositionsmittel ein Polyester ist, herstellbar durch Umsetzung, vorzugsweise durch Veresterung, zumindest folgender Monomere:

30

(A) eine oder mehrere Dicarbonsäure-Verbindungen,
(B) eine oder mehrere Diol-Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

(C) von Polyetherolen mit ein oder 2 Hydroxygruppen aufweisend mindestens 6 Sauerstoffatome,
wobei die Monomere (A), (B) und (C) größer 80 Gew.%, vorzugsweise größer 90 Gew.%, insbesondere größer 95 Gew.% der eingebauten Monomere ausmachen.

5

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben.

Die Verwendung der im erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen Antiredepositionsmittel führt zu einem sehr geringen Backstaining bei einem gleichzeitig exzellenten Stone-Wash-Effekt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Polymeren wie sie als Schmutzlösopolymere (Soil Rease Polymere) bekannt sind. Dies sind vorliegend bevorzugt amphiphile, vorzugsweise nichtionische Polyester enthaltend Polyether-Monomer-Sequenzen.

Zur Herstellung der Polyether-Monomer Sequenzen werden Polyetherole eingesetzt. Polyetherole im Sinne der Erfindung sind Verbindungen mit ein oder 2 Hydroxygruppen aufweisend mindestens 6 Sauerstoffatome, vorzugsweise mindestens 10 Sauerstoffatome.

Diole im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die 2 Hydroxygruppen und höchstens eine, vorzugsweise keine Ethergruppen, aufweisen.

25

Nach einer Ausführungsform der Erfindung sind bei Raumtemperatur fließfähige, Polyester, die sich insbesondere aufgrund ihrer flüssigen Konsistenz zur Einarbeitung in flüssige Stone-wash-Formulierungen anbieten, bevorzugt, die durch Umsetzung, vorzugsweise Polykondensation, von

(A) 20 bis 50 mol% einer oder mehrerer Dicarbonsäure-Verbindungen,
(B) größer 0 bis 30 mol% einer oder mehrerer Diol-Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
(C) 10,1 bis 29,9 mol % einer oder mehrerer Polyol-Verbindungen mit mindestens 3 OH-Gruppen und
35 (D) 10,1 bis 50 mol% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polyetherole herstellbar durch Alkylenoxid-Anlagerung eines oder mehrerer C₂- bis C₄-Alkylenoxide an einem C₁- bis C₁₈-, insbesondere C₁- bis C₆-, Alkohol mit

einer Hydroxy-Gruppe im Molverhältnis 4 bis 100 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Alkohol.

herstellbar sind.

5 Obige Verbindungen und deren Vorzugsvarianten sind in der WO 02/18474-A1 offenbart, die hiermit durch Bezugnahme im Hinblick auf die Definition dieser Verbindungen vollinhaltlich auch zum Offenbarungsgehalt dieser Anmeldung gemacht wird.

10 Die obigen Angaben in mol% gelten abschließend und jeweils unabhängig voneinander und nehmen Bezug auf die Summe der Komponenten (A) bis (D). Der Polyester ist hergestellt unter Verwendung von im wesentlichen keiner weiteren Komponente, d.h. kleiner 5 mol%, vorzugsweise kleiner 1 mol% weiterer Komponenten. Die Angabe „bei Raumtemperatur“ steht für Temperaturen von 15 bis 25 °C, insbesondere 20°C.

15 20 Verbindungen im Sinne des Hauptanspruchs der vorliegenden Erfindung sind organische Verbindungen die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach Umsetzung, d.h. Einbau in das Polymer, i.d.R. keine weiteren Atome aufweisen. Dies bedeutet etwa, dass die Dicarbonsäure-Verbindungen nach Einbau in den Polyester neben Carboxyl-Gruppen, auch Carbonyl- oder Hydroxy-Gruppen tragen können, aber z.B. keine Sulfonyl- oder Halogengruppen aufweisen.

25 30 35 Die Dicarbonsäure-Verbindung (A) sind aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren und deren Derivate, d.h. z.B. deren Monoester, Diester, Anhydride oder Mischungen. Die Dicarbonsäure-Verbindungen weisen – bezogen auf die Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäure-Gruppe – vorzugsweise 3 bis 40 Kohlenstoffatome auf. Aromatische Dicarbonsäure-Verbindungen können erfindungsgemäß insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, deren Mono- und Dialkylester mit C₁-bis C₅-Alkoholen, wie z.B. Dimethylterephthalat sein, wobei auch Gemische dieser Verbindungen möglich sind. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäure-Verbindungen sind Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Maleinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- und Sebacinsäure-dialkylester. Besonders bevorzugt werden Isophthalsäure und Phthalsäure, insbesondere Terephthalsäure sowie deren Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- und Dibutylester eingesetzt.

Insbesondere eingesetzt werden als Dicarbonsäure im erfundungsgemäßen Verfahren Terephthalsäure, vorzugsweise zu größer 90 mol%, vorzugsweise zu größer 95 mol%, bezogen auf die eingesetzten Di- oder Tricarbonsäureverbindungen. Zusätzlich können auch andere Dicarbonsäure-Verbindungen verwendet werden.

5

Aromatische Dicarbonsäuren sind neben der Terephthalsäure insbesondere Isophthalsäure, Phthalsäure, deren Mono- und Dialkylester mit C1- bis C5-Alkoholen, wie z.B. Dimethylterephthalat, wobei natürlich auch Gemische dieser Komponenten möglich sind. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäureäquivalente sind Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Maleinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- und Sebacinsäure-dialkylestern.

10

15 Besonders bevorzugt werden Terephthalsäure und Phthalsäure sowie deren Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- und Dibutylester.

Prinzipiell ist auch ein Einsatz von Tricarbonsäure-Verbindungen möglich, wodurch stark verzweigte Polymerstrukturen zugänglich werden. Hierzu eignen sich z.B. Trimellithsäure bzw. deren Derivate wie Anhydride und Ester.

20

Die Polyol-Verbindungen (D) weisen vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Als Beispiele für die Polyol-Verbindungen mit mindestens 3 OH-Gruppen sind, zu nennen: Pentaerythrit, Trimethylethan, Trimethylolpropan, 1,2,3-Hexantriol, Sorbit, Mannit, Mono-, Di- und Triglycerin, 1,2,3-Butantriol, 1,2,4-Butantriol. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von Glycerin.

25

30 Beispiele für die Polyetherole (C) sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid bzw. deren Mischungen an Wasser oder aliphatische C₁- bis C₁₈, vorzugsweise C₁- bis C₆, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Methanol oder Wasser.

35

Als besonders bedeutender Bestandteil der genannten Polymere sind die Polyetherole zu nennen, die vorzugsweise zu mehr als 30 Gew.% einen Hauptanteil des Polymers darstellen. Beispiele hierfür sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid bzw. deren Mischungen an aliphatische Alkohole wie Methanol, Etha-

nol, Propanol, Butanol oder auch langkettige Fettalkohole. Bevorzugt sind Polyethylenglykole mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 500 bis 10.000 g/mol, sowie Polyethylenglykolmonomethylether mit Molekulargewichten von 2.000 bis 5.000 g/mol.

5

Als Diol-Verbindung (B) können erfindungsgemäß beispielsweise Ethylen glykol, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-Butylenglykol, 3-Methoxy-1,2-propylenglykol sowie deren Dimere und Trimere eingesetzt werden. Die Diol-Verbindung (B) weist vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Grundsätzlich sind auch Mischungen verschiedener Diole möglich. Bevorzugt ist der Einsatz von Ethylen glykol und/oder Propylenglykol.

10

Prinzipiell ist es auch möglich die Polymere anionisch zu modifizieren. Dies kann z.B. durch Einkondensation anionischer Monomeren bewerkstelligt werden, wie z.B. Sulfophthaloyl-, Sulfoisophthaloyl- und Sulfoterephthaloyl- Gruppen, die in Form ihrer Salze, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden. Im allgemeinen können hier auch aliphatische, anionische Monomere eingesetzt werden, die sich von sulfonierte aliphatischen Diestern wie z.B. Maleinsäure-, Adipinsäure-, Sebacinsäure etc. ableiten.

15

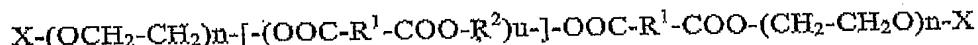
Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Polyester können auch über einen Endgruppenverschluß verfügen. Geeignete Endgruppen sind:

- a.) Sulfoaroylgruppen,
- b.) Gruppen mit der Formel $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w-$, in der M für ein Metallatom und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine Zahl von 1 bis 100 stehen,
- c.) Poly(oxyethylen)monoalkylether-Gruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethylen-Einheiten besteht,
- d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,
- e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,
- f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenolether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkylen-Einheiten besteht

35 sowie auch Mischungen davon.

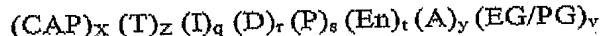
5 Besonders bevorzugt sind nichtionische PET-(Polyethylenterephthalat)-POET (Polyoxyethylenterephthalat)-Polyester. Diese können gewonnen werden durch Polykondensation von Terephthalsäure bzw. Terephthalsäureestern mit Monoethylenglykol und Polyethylenglykol. Dabei sind Polyethylenglykole bevorzugt mit Molekulargewichten von 2.000 bis 10.000 g/mol. Vorzugsweise sind die gewonnenen PET-POET-Copolymeren bei Raumtemperatur fest und besitzen gewichtsmittlere Molekulargewichte von 5.000 bis 40.000 g/mol.

10 Weiterhin bevorzugt sind bei Raumtemperatur flüssige Polyester-Polyether-Copolymere, die durch die Formel



15 beschrieben werden können, worin jeder R¹-Rest ein 1,4-Phenylenrest, ggf. mono- oder di- C1-C3-alkylsubstituiert, ist; die R²-Reste im wesentlichen Ethylenreste, 1,2-Propylenreste oder Gemische hiervon sind; jedes X unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C1- bis C12 Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere Ethyl oder Methyl steht; jedes n von 7 bis 115 beträgt und u von 3 bis 10 beträgt.

20 Nach einer weiteren Ausführungsform werden Polyester, die durch folgende im empirische Summenformel



im Mittel beschrieben werden eingesetzt, in der

(CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und

25 a.) Sulfoaroylgruppen,
 b.) Gruppen mit der Formel MO₃-S-(O)_u-(CH₂)_p-(RO_w)-, in der M für ein Metallion, Ammonium oder substituiertes Ammonium und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen steht, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine ganze Zahl von 1 bis 100 stehen,
 c.) Poly[(oxyethylen)monoalkylethergruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten besteht,
 d.) Acyl- und Acrylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 30 f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenolether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneinheiten besteht

g.) sowie Mischungen davon, sind und x für Werte 0 bis 2,
(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von 1 bis 50,
(J) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,
(D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,
5 (P) für Polyolgruppen mit mindestens 3 -OH-Gruppen s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner als 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,
(En) eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t eine Zahl von 0 bis 25, vorzugsweise größer 0 bis 25, bedeutet und die Alkylengruppen 2 bis 6 C-Atome enthalten,
10 (A) eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,
(EG/PG) für eine Oxyethylenoxy- oder Oxypropylenoxy-Gruppe oder Mischungen davon und v für eine Zahl von 0 bis 80 steht, und
15 wobei die Polyester ein Molekulargewichte von 500 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g/mol, besitzen.

Obige Polyester sind Gegenstand der WO 99/09125, die hiermit bezüglich der weiteren Definition der Polyester, dort als amphiphile Polymere bezeichnet, vollinhaltlich zum Gegenstand der Offenbarung dieser Anmeldung gemacht wird.

20 Die Synthese der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere kann in Form einer direkten Umsetzung aller Monomerbausteine in einem Schritt erfolgen, so dass statistisch verteilte Polymere (sog. Randomstrukturen) erhalten werden. Eine andere Herstellweise ist eine Mehrschrittsynthese z.B. derart, dass eine Vorkondensation verschiedener Bausteine erfolgt.

Grundsätzlich werden Temperaturen von ca. 80 bis 350 °C und Drücke von Normaldruck bis < 1 mbar eingestellt. Vorzugsweise führt man die Kondensation in dem Temperaturbereich von 150 bis 280 °C in Gegenwart der üblichen Polykondensations- und Umesterungskatalysatoren durch. Dabei können die gewonnenen Polymere auf unterschiedliche Molekulargewichte eingestellt werden. Diese liegen vorzugsweise zwischen 1.000 und 40.000 g/mol.

35 Als Katalysatoren eignen sich aus der Literatur bekannte dafür beschriebenen Verbindungen. Verwendet man als Komponente die freien Dicarbonsäuren oder die Anhydride, so ist p-Toluolsulfonsäure der bevorzugte Katalysator. Setzt man als

Komponente Dicarbonsäuredialkylester ein, so verwendet man die üblichen U-
mesterungskatalysatoren, wie beispielsweise Mischungen aus Calciumacetat und
Antimonoxid, organische und anorganische Zinn- und Zink-Verbindungen (z.B.
5 Stannane, Zinkacetat oder die TEGO® Katalysatoren der Degussa) oder Tetraalko-
xytitanate, wie Titanetetraisobutanolat oder Titanetetraisopropanolat.

Die Kondensation kann in Gegenwart von Antioxidantien durchgeführt werden,
z.B. von substituierten Phenolen, wie beispielsweise 2,5-Ditertiärbutylphenol, 2-
10 Methylcyclohexyl-4,6-dimethylphenol, phosphoriger Säure oder anderer üblicher-
weise hierfür verwendeten Antioxidantien. Diese Verbindungen verhindern Verfär-
bungen der Polyester durch Oxidation während der Kondensation.

15 Soweit die Farbe der erfindungsgemäßen Polyester weiterhin nicht zufriedenstell-
lend ist, können diese einer Nachbehandlung unterzogen werden. Eine übliche
Nachbehandlung ist beispielsweise eine Bleichung mit Wasserstoffperoxid, die zu
einer deutlichen Farbaufhellung führt.

20 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Polymere können sowohl in
fester als auch in pastöser bis flüssiger Form anfallen. Im Prinzip bestehen ver-
schiedene Möglichkeiten zum Einbringen der Polymere in die entsprechende For-
mulierungen. Bei pulvelförmigen d.h. festen Stone-Wash Formulierungen werden
25 die Additive ebenfalls in fester Form bevorzugt. Dabei ist es möglich die Polymere,
je nach Morphologie sowohl als 100 % ige Form z.B. gemahlene Form einzubrin-
gen oder auch in geträgerter Form d.h. durch Aufbringen des Polymers auf eine
feste Trägersubstanz mit Hilfe der im Stand der Technik beschriebenen Granulati-
onsverfahren.

30 Grundsätzlich können diese Verbindungen auch in Form einer Matrix eingesetzt werden.
Unter Matrix ist hierbei die Abmischung der amphiphilen Polyester-Polyether-
Copolymeren mit z.B. nichtionischen Tensiden, wie z.B. Alkoholethoxylaten, Alko-
holpropoxylaten, gemischten Alkoholalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, Glukoseami-
den, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, gemischten Polyalkylenglykolen, Lö-
sungsmitteln wie Isopropanol, Propylenglykol, Glykolether, Wasser etc. zu verste-
hen.

Durch die Abmischung bzw. die Konfektionierung mit anderen Produkten können z.B. noch besser fließfähige Produkte niedrige Viskosität erhalten werden.

5 Die Polyester-Polyether-Copolymeren können auch auf Trägermaterialien, wie z.B. Zeolithe, Phosphate, Citrate, Natriumsulfat, Bimsstein oder Bimssteinäquivalente wie Perlite etc. aufgebracht werden und dadurch z.B. in rieselfähige pulverförmige Compounds überführt werden. Derartige Compounds können vorteilhaft in pulverförmigen Stone-Wash-Formulierungen eingebracht werden.

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Antiredepositonsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.% bezogen auf die Stone-Wash-Formulierung (exkl. Abrasionsmittel) eingesetzt.

15 Prinzipiell ist es möglich, die Anti-Farbdepositionsmitel in die Formulierung einzuarbeiten. Andererseits besteht auch die Möglichkeit diese nachträglich in die direkte Anwendung (Stone-Wash Flotte) einzubringen.

20 Die meisten Formulierungen basieren auf einer Kombination von mechanischer Behandlung und Enzymbehandlung (Stone-washing und Biostoning). Anstatt Bimsstein werden oft gesinterte Perlite verwendet, die aufgrund ihrer Härte zu weniger Abrieb während des Prozesses führen. Außerdem sind sie kleiner als Bimssteine, haben eine größere Oberfläche, wodurch es möglich ist, die Steine mit der Waschflotte ausspülen zu können.

25 Zentraler Baustein der enzymatischen Formulierungen zur Erzeugung eines Stone-Wash Effektes ist eine oder mehrere Cellulasen. Im wesentlichen kommen zwei Gruppen von Cellulasen zum Einsatz: saure und neutrale.

30 Neben den erfindungsgemäßen Antiredepositionsmitteln enthalten diese Formulierungen weitere Bestandteile.

35 Zum Beispiel ein Puffersystem, welches die Aufgabe hat den pH-Wert innerhalb gewisser Grenzen konstant zu halten, um eine optimale Leistung des Enzymsystems zu gewährleisten. Die Pufferung des Cellulasebades ist sehr wichtig, da insbesondere durch das Gewebe oftmals Alkalität eingebracht wird.

Weiterer essentieller Bestandteil dieser Formulierungen sind Tenside. Deren Aufgabe besteht u.a. darin eine schnelle Benetzung der Cellulosefaser zu bewerkstelligen, derart, dass die Cellulase so schnell wie möglich die Faser angreifen kann. Weitere Funktionen der Tenside sind die Entfernung überschüssiger Schlichtemittel, die Suspendierung des Indigofarbstoffes sowie die Emulgierung von Öl- und Fettbestandteilen. Daneben dienen sie weiterhin als Dispergiermittel sowie Lauffaltenverhinderer innerhalb dieser Anwendung.

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside wie die im Stand der Technik beschriebenen Fettalkoholalkoxylate, Rizinusölethoxylate etc... Der Grund der bevorzugten Verwendung von nichtionischen Tensiden liegt in ihrer guten Benetzung der Fasern bei gleichzeitig geringer Beeinflussung der Cellulase-Aktivität. Anionische Tenside können zum Teil negative Auswirkungen auf die Enzyme haben, derart, dass deren Aktivität reduziert wird bzw. Unverträglichkeiten auftreten. Der Tensidgehalt innerhalb der Formulierungen liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Gew.% (exkl. Abrasionsmittel).

Optional können Stone-wash Formulierungen auch weitere Ingredienzien enthalten, wie z.B. Enzymaktivatoren, Solubilisierungsmittel, Lösemittel, Antioxidantien, Builder bzw. Sequestriermittel.

Beispiele für typische Lösemittel sind: Ethylenglykol, Propylenglykol sowie deren Oligomere/Polymere, Terpene, Kohlenwasserstoffe etc.. Beispiele für Enzymaktivatoren sind: Proteine, Salze von Monosacchariden wie z.B. Mannose und Xylose. Typische Solubilisiermittel sind: kurzkettige Alkohole, Benzolsulfonatsalze, Propylenglykol, Benzoate etc. Als Builder bzw. Sequestriermittel werden oftmals verwendet: organische Phosphate, Phosphonate, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polyvinypyrollidone, Borate, Citrate etc..

Es sind sowohl Pulverformulierungen als auch flüssige Formulierungen geeignet.

Der Prozess zur Herstellung von Denim bzw. Jeansstoff besteht im wesentlichen aus 3 Hauptschritten: dem Entschlichen (Desizing), der Abrasion (Stone/Biostoning) und der Bleiche.

Beim 1. Schritt dem Entschlichen wird das Schlichtemittel entfernt, bei dem es sich üblicherweise um Stärke handelt. In früheren Zeiten wurde dieser Schritt durch

alkalische Wäsche bei höheren Temperaturen bewerkstelligt. Heute bevorzugt man ebenfalls einen enzymatischen Prozess, basierend auf dem Einsatz spezieller Amylasen bzw. Kombinationen aus Amylasen und Lipasen. Diese spalten die Stärke-Polymeren auf in kurze, wasserlösliche Fragmente, die ausgewaschen werden können. Hintergrund dieses Schrittes ist die Erzeugung weicher Denimoberflächen, Verhinderung von Streifenbildung sowie Vorbereitung des Gewebes für den Folgeschritt, der Abrasion. Neben den Enzymen werden auch in diesem Schritt Tenside verwendet.

10 Vor dem nächsten Behandlungsschritt können prinzipiell eine oder mehrere Spül-schritte erfolgen.

15 Beim Abrasionsschritt handelt es sich um das beschriebene Stone-washing bzw. Biostoning bzw. Kombinationen aus Stone-washing und Biostoning. Durch den Einsatz von speziellen Cellulasen oder Cellulase-Mischungen werden Cellulosefragmente aus der Oberfläche entfernt, wodurch der klassische Stone-wash-Look entsteht.

20 Nach Erreichen der erforderlichen Abrasion müssen die Cellulasen deaktiviert werden, um den weiteren Abbau des Gewebes zu stoppen. Dies geschieht in einem nachgeschalteten Waschprozess, bei alkalischen pH-Werten und höheren Temperaturen, bei denen das Enzym denaturiert. Abschließend wird das Gewebe i.d.R. unter Standardbedingungen gebleicht mit den im Stand der Technik beschriebenen Bleichmitteln, wie z.B. Hypochlorit.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen AntiredepositionsmitTEL zeichnen sich u.a. auch dadurch aus, dass sie Affinitäten zu hydrophoben Oberflächen wie z.B. Polyester, Polyamid bzw. deren Mischgewebe mit Bauwolle aufweisen. Da die Accessoires der Jeanshosen wie Tascheninnensfutter, Reißverschlüsse, Labels, Nähte etc. oftmals aus diesen Materialien gefertigt sind, empfiehlt es sich 30 die erfindungsgemäßen Additive nicht nur beim eigentlichen Stone-Washprozess einzusetzen, sondern schon davor, d.h. bei der Entschichtung der Faser. Hierbei erhalten diese Accessoires eine effiziente Oberflächenimprägnierung, die im wesentlichen dazu führt, dass das im Stone-Wash Prozeß freigesetzte Indigo von diesen Oberflächen weniger angezogen wird.

Beispiele:**Beispiel 1:**

5 In einem 2 l Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad, Schutzgaseinleitung, Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und Innenthermometer wurden insgesamt 640 g (1,45 mol) Polyethylenglykolmonomethyl-ether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL 1/12 der Sasol Germany GmbH), 388 g (2,0 mol) 10 Dimethylterephthalat, 110,5 g (1,2 mol) Glycerin, 145,8 g (1,4 mol) Neopentylglykol, 1,0 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

15 Die Reaktionsmischung wurde langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen. Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt. Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Diol-/Polyolgemisch wurde dabei als Destillat aufgefangen.

20 Nachdem der Polyester eine Hydroxylzahl von ca. 90 mg KOH/g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, niedrigviskoses Öl vor.

Beispiel 2:

25 In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 883 g (2,0 mol) Polyethylenglykolmonomethyl-ether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (MARLIPAL 1/12 der Sasol Germany GmbH), 534 g (2,75 mol) Dimethylterephthalat, 227,9 g (2,5 mol) Glycerin, 68,3 g (1,1 mol) Monoethylenglykol, 1,0 g 30 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

35 Nachdem der Polyester eine Hydroxylzahl von 112 mg KOH/g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, niedrigviskoses Öl vor.

Beispiel 3:

In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 4947 g (1,65 mol) Polyethylenglykol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 3.000 g/mol (Lipoxol 3000 der Sasol Germany GmbH), 1.056 g (5,44 mol) Dimethylterephthalat, 580 g (9,3 mol) Monoethylenglykol, 4,0 g 2,6-Di.-tert.-butyl-p-kresol (Ionol von Shell) sowie 4 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

Nachdem der Polyester eine Hydroxylzahl von 30 mg KOH/g Substanz erreicht 10 hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes Festharz vor.

Beispiel 4:

In Analogie zu Beispiel 1 wurden insgesamt 1106 g (1,47 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 750 g/mol (NONIDAC M-750 der Sasol Italy), 229 g (1,18 mol) Dimethylterephthalat, 179 g (2,36 mol) 1,2-Propylenglykol, 1,3 g 2,6-Di.-tert.-butyl-p-kresol (Ionol von Shell) sowie 1,3 ml Tetraisopropylorthotitanat zur Reaktion gebracht.

Nachdem der Polyester eine Hydroxylzahl von 15 mg KOH/g Substanz erreicht 20 hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Produkt lag als gelbes, niedrigviskoses Öl vor.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition auf textilem Gewebe indem man gefärbtes Gewebe aufweisend Baumwollfasern während des Entfärbeprozesses mit einem Anti-Farbredepositionsmittel kontaktiert, dadurch gekennzeichnet, dass das Anti-Farbredepositionsmittel ein Polyester ist, herstellbar durch Umsetzung zumindest folgender Monomere:

5 (A) eine oder mehrere Dicarbonsäure-Verbindungen,
10 (B) eine oder mehrere Diol-Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und
(C) von Polyetherolen mit ein oder 2 Hydroxygruppen aufweisend mindestens 6 Sauerstoffatome,

wobei die Monomere (A), (B) und (C) größer 80 Gew.% der eingebauten Monomere ausmachen.

15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherole (C) gewichtsmittlere Molekulargewichte von 500 bis 10.000 g/mol, insbesondere von 1.000 bis 8.000 g/mol aufweisen.

20 3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester weiterhin unter Einsatz (D) von Polyol-Verbindung aufweisend 3 bis 12 Kohlenstoffatome, insbesondere Glycerin, herstellbar ist.

25 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyester herstellbar sind durch Umsetzung von zumindest

(A) 20 bis 50 mol% einer oder mehrerer Dicarbonsäure-Verbindungen,
(B) größer 0 bis 30 mol% einer oder mehrerer Diol-Verbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
30 (C) 10,1 bis 50 mol% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polyetherole herstellbar durch Alkylenoxid-Anlagerung eines oder mehrerer C2- bis C4-Alkylenoxide an einen C1- bis C18-, insbesondere C1- bis C6-, Alkohol mit einer Hydroxy-Gruppe im Molverhältnis 4 bis 100 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol Alkohol, und
35 (D) 10,1 bis 29,9 mol % einer oder mehrerer Polyol-Verbindungen mit mindestens 3 OH-Gruppen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 10 mol% Diol-Verbindung (B) eingebaut werden.

5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gewichtsmittlere Molmasse des Polyesters kleiner 5.000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2.000 und 5.000 g/mol, beträgt.

10 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure-Verbindungen (A) Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure und deren Drivate, insbesondere Terephthalsäure und deren Drivate, umfassen, vorzugsweise zu größer 90 mol% Terephthalsäure und deren Drivate, bezogen auf die eingebauten Dicarbonsäure-Verbindungen.

15 8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass keine Tricarbonsäure-Verbindungen eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Diol-Verbindung (B) Ethylenglykol und/oder Propylenglykol ist.

20 10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester durch Einbau anionischer Monomere anionisch modifiziert ist und/oder Endgruppenverschlossen ist.

25 11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester herstellbar ist durch Umsetzung von zumindest

(A) Terephthalsäure, wobei größer 90 mol% der eingesetzten Dicarbonsäure-Verbindungen Terephthalsäure sind,

(B) Ethylenglykol, wobei größer 90 mol% der eingesetzten Diol-Verbindungen Ethylenglykol sind, und /oder

30 (C) Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 8000 g/mol, wobei größer 90 Gew. % der eingesetzten Polyetherole Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 8000 g/mol sind.

35 12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherole (C) Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid bzw. deren Mischungen an aliphatische C₁- bis C₁₈-, vorzugsweise C₁- bis C₆-, Alkohole und/oder Wasser sind, an Wasser oder Methanol.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyester gemäß Formel

5 X-(OCH₂-CH₂)_n-[-(OOC-R¹-COO-R²)_u]-OOC-R¹-COO-(CH₂-CH₂O)_n-X aufgebaut sind, worin jeder R¹-Rest ein 1,4-Phenylenrest, ggf. mono- oder di- C1-C3-alkylsubstituiert, ist; die R²-Reste im wesentlichen Ethylenreste, 1,2-Propylenreste oder Gemische hiervon sind; jedes X unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C1- bis C12 Kohlenwasserstoff-Rest, insbesondere Ethyl oder Methyl steht; jedes n von 7 bis 115 beträgt und u von 3 bis 10 beträgt.

10 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, der Polyester oder das Polyestergemisch bei Raumtemperatur flüssig ist.

15 15. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyester im Mittel die empirische Summenformel

(CAP)_x (T)_z (I)_q (D)_r (P)_s (En)_t (A)_u (EG/PG)_v

beschrieben werden, in der (CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und

a.) Sulfoaroylgruppen,

20 b.) Gruppen mit der Formel MO₃-S-(O)_u-(CH₂)_p-(RO_w)-, in der M für ein Metallion, Ammoniumion oder substituiertes Ammoniumion und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen steht, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine ganze Zahl von 1 bis 100 stehen,

25 c.) Poly[(oxyethylen)monoalkylethergruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethylenheiten besteht,

d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,

e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,

30 f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenoletether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneheiten besteht

g.) sowie Mischungen davon, sind und x für Werte 0 bis 2,

(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von 1 bis 50,

(I) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,

35 (D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,

(P) für Polyolgruppen mit mindestens 3 -OH-Gruppen und s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner als 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,

(En) eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t eine Zahl von 0 bis 25 bedeutet und die Alkylengruppen 2 bis 6 C-Atome enthalten,

(A) eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,

(EG/PG) für eine Oxyethylenoxy- oder Oxypropylenoxy-Gruppe oder Mischungen davon und v für eine Zahl von 0 bis 80 steht, und wobei die Polyester ein Molekulargewichte von 500 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g/mol, besitzen.

16. Polyester gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass

15 (I) für das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthaloyl-Gruppe steht.

17. Polyester gemäß einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass (CAP) für das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthaloyl-Gruppe steht.

20 18. Polyester gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die acetalische Gruppe (D) unabhängig voneinander ist:

- das Umsetzungsprodukt eines Formylesters mit Glycerin,
- das Umsetzungsprodukt eines Dialdehyds mit 2 mol Glycerin und/oder
- das Umsetzungsprodukt aus einem Tetraalkoxypropan mit 2 mol Glycerin.

25 19. Polyester gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass q, x und y 0 sind.

30 20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entfärben Abrasionssteine und/oder Enzyme, insbesondere zu mindest Cellulasen, mit dem Gewebe zum Erzielen eines Stone-wash-Effektes in Kontakt gebracht werden.

35 21. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Antiredepositionsmitel mit dem Gewebe sowohl im Stone-Wash-Schritt als auch in einer vorgelagerten Entschichtung in Kontakt gebracht werden.

21

24

22. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der teilzuentfärrende Farbstoff Indigo ist.

5 23. Verwendung des Polyesters definiert in einem der Ansprüche 1 bis 19 zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition auf textilem Gewebe während eines „Stone Wash“- oder „Biostoning“- Prozesses von indigogefärbten Baumwollgeweben.

10

9)

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verhindern bzw. Minimieren der Farbredeposition auf textilem Gewebe während eines Entfärbeprozesses, insbesondere während eines Stone-Wash Prozesses. Bei dem Gewebe handelt es sich vorzugsweise um indigogefärbte Baumwoll- oder baumwollhaltige Gewebe. Das zum Einsatz kommende Anti-Farbredepositionsmittel ist ein Polyester, vorzugsweise ein Terephthalsäure-Polyester-Polyether-Polymer.

10

15

20

25

30

35

D03008 00001p